



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

87 EP 0 680 823 B 1

10 DE 694 07 954 T 2

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
B 32 B 27/08  
C 08 J 7/06

- 21 Deutsches Aktenzeichen: 694 07 954.5  
86 Europäisches Aktenzeichen: 94 106 994.0  
86 Europäischer Anmeldetag: 4. 5. 94  
87 Erstveröffentlichung durch das EPA: 8. 11. 95  
87 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 14. 1. 98  
47 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 4. 6. 98

73 Patentinhaber:  
Showa Denko K.K., Tokio/Tokyo, JP; Showa  
Highpolymer Co.,Ltd., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:  
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

84 Benannte Vertragsstaaten:  
DE, ES, FR, GB, IT

72 Erfinder:  
Watanabe, Kazuyuki, Showa Denko K.K., Oita  
Res.Lab, Oita, JP; Kasai, Juichi, Showa  
Highpolymer Co.,Ltd., Tokyo, JP; Harada, Akio,  
Showa Highpolymer Co.,Ltd., Tatsuno-shi,  
Hyogo-ken,, JP; Zhang, Wei-Zhong, Showa  
Highpolymer Co.,Ltd., Tatsuno-shi, Hyogo-ken,, JP

54 Mehrschichtige Gassperrstruktur und diese enthaltendes heissriegelfähiges Verpackungsmaterial

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 694 07 954 T 2

DE 694 07 954 T 2

04.02.98

- 4. Feb. 1998

EP 94 106 994.0

61 789 u4/mu

## B E S C H R E I B U N G

### Hintergrund der Erfindung

#### (1) Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrschichtiges Laminat, das sich als gute Gasperrschicht gegenüber Sauerstoffgas oder dergleichen eignet, eine gute Konservierbarkeit für Aromakomponenten, und eine gute Biege- und Dauerbiegefestigkeit usw. besitzt, und ein heißverschweißbares Verpackungsmaterial, das dieses enthält und als Verpackungsmaterial mit guter Konservierbarkeit für Nahrungsmittel oder dergleichen geeignet ist.

#### (2) Stand der Technik

Der Markt für gekühlte und tiefgekühlte Nahrungsmittel und fertigverpackte Nahrungsmittel hat sich auf dem Gebiet der Nahrungsmittel in jüngster Zeit rasch vergrößert. Diese Art von Nahrungsmitteln sind durch eine verlängerte Konservierbarkeit, Frische und durch leichtes Zubereiten charakterisiert, und ihre weitere Verbreitung als Nahrungsmittel, die den Bedürfnissen des Verbrauchers entsprechen, ist immer mehr zu erwarten.

Auf dem Gebiet der Verpackungsmaterialien für diese Art von Nahrungsmitteln sind z.B. Folien, dünne Schichten, Beutel,

04.02.99

Röhren, Flaschen usw., d.h. Materialien, die sich als bessere Gasperrschicht gegenüber Sauerstoffgas oder dergleichen eignen, erwünscht, um eine verlängerte Haltbarkeit zu ermöglichen.

Bisher wurden Lamine, die ein Kunststoffsubstrat und einen auf der Oberfläche des Kunststoffsubstrats ausgebildeten Film eines Metalls oder Metalloxids umfassen, als Materialien entwickelt, die sich als gute Gasperrschicht eignen.

Zur Herstellung des Laminats wurden die folgenden Verfahren vorgeschlagen. Z.B. werden Verfahren zur Dampfabscheidung eines dünnen Filmes aus Metall, wie z.B. Aluminium usw., und Verfahren zum Auflaminieren eines dünnen Films aus Metalloxid, wie z.B. Siliciumoxid, usw., durch Dampfabscheiden oder Sputtern in der JP-A-49-41469; JP-A-60-23037; dem US-Patent 3442686 und dem US-Patent 4887005 beschrieben. Diese Lamine wurden nach weiterer Auflaminierung eines Polyolefinfilmes, wie z.B. eines Polyethylenfilmes oder eines Polypropylenfilmes, als Schutzfolien zur Verhinderung einer Rißbildung aufgrund eines Biegens oder als Klebeschicht, um ihnen eine Wärmeklebefähigkeit zu verleihen, verwendet.

Um Lamine mit sehr guten Gasperrschichteigenschaften zu erhalten, ist es notwendig, den dünnen Film aus Metall oder Metalloxid wesentlich dicker als bisher zu machen. Ein Metall oder Metalloxid wird nachfolgend als „Metall“ bezeichnet. Der resultierende dünne Film wird dann jedoch so spröde, wodurch leicht Risse oder feine Löcher gebildet werden können. D.h. die Lamine sind als Gasperrschicht nicht mehr wirksam und sind als Gasperrschicht begrenzt einsetzbar.

Eine der wichtigsten wirtschaftlichen Bedeutungen verpackter Nahrungsmittel ist die Konservierung des Aromas, einer zum Nahrungsmittelgeschmack beitragenden Komponente. Eine Verschlechterung des Aromas selbst kann eine Verschlechterung des Nahrungsmittels als Handelsprodukt bedeuten. Das Aroma besteht aus einer Vielzahl organischer Verbindungen, die als Mikrogeschmacks-Komponenten in Nahrungsmitteln enthalten sind, und ein spezifisches Aroma des Nahrungsmittels beruht auf der Ausgewogenheit der Dampfkonzentrationen oder Partialdampfdrucke der entsprechenden organischen Verbindungen als Mikroaroma-Komponenten. Mikroaroma-Komponenten umfassen z.B. Terpenkohlenwasserstoffe, Terpenalkohole, Aldehyde, Ester usw.

Im Hinblick auf die Heißverschweißbarkeit wird Polyolefinharz für die heißverschweißbare Schicht als innerste Schicht eines Nahrungsmittelverpackungsmaterials zum Erhalt des Aromas verwendet. Das Polyolefinharz besitzt jedoch das Problem, daß das Harz das Aroma aus dem verpackten Nahrungsmittel in einem bestimmten Ausmaß sorbiert.

Die EP-A-0337316 beschreibt ein Harzlaminat, das eine Schicht aus einem Polymer auf Styrolbasis mit einer hauptsächlich syndiotaktischen Konfiguration und eine thermoplastische Harzschicht umfaßt; dieses Laminat wird z.B. für elektrostatische Kondensatoren, Heißprägefolien, flexible Substrate für gedruckte Schaltungen, und Folien zum Verpacken von Nahrungsmitteln verwendet.

Die EP-A-0566053 betrifft ein Fabrikat auf Olefinharz-Basis mit guten Gassperrschichteigenschaften, das ein kristallines Olefin-Copolymer umfaßt, das darauf ausgebildet eine dünne Schicht aus einem anorganischen Metalloxid aufweist, wobei

das kristalline Olefin-Copolymer sich wiederholende Einheiten umfaßt, die aus Ethylen oder einem  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen erhalten wurden, und 0,05 bis 20 Mol-% eines Diens; es wird beschrieben, daß sich dieses Fabrikat auf Olefinharz-Basis als Verpackung oder Verpackungsmaterial für in Beuteln verpackte Nahrungsmittel oder IC-Verpackungen eignet.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines mehrschichtigen Laminats, das sich als gute Gassperrschicht eignet und eine gute Aroma-Konservierbarkeit und eine gute Biege- und Dauerbiegefestigkeit besitzt.

Als Ergebnis umfassender Untersuchungen haben die Erfinder der vorliegenden Anmeldung gefunden, daß überraschenderweise bemerkenswert gute Gassperrschicht-Eigenschaften erhalten werden können, wenn man die Oberfläche eines Laminats, das ein Kunststoffsubstrat und einen dünnen Film eines Metalls oder dergleichen, der auf dem Kunststoffsubstrat ausgebildet ist, umfaßt, zusätzlich mit einem spezifischen Harz oder einer Harzemulsionszusammensetzung laminiert, wodurch die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung erreicht werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein mehrschichtiges Laminat nach Anspruch 1.

Bevorzugte Ausführungsformen davon sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 11.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein heißverschweißbares Verpackungsmaterial gemäß Anspruch 12.

Bevorzugte Ausführungsformen davon sind Gegenstand der Ansprüche 13 bis 18.

Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung des erfindungsgemäßen mehrschichtigen Laminats und des heißverschweißbaren Verpackungsmaterials zum Verpacken, und vorzugsweise zum Verpacken von Nahrungsmitteln.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend näher beschrieben:

Das thermoplastische Harz für das Kunststoffsubstrat wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polypropylen, Poly-4-methylpenten-1, vollständigen Verseifungsprodukten von Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, Polyacetal, Polycarbonat, Polyester (z.B. Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, usw.), Polyamid (nachfolgend als PA bezeichnet), Polyphenylenoxid, Polysulfon.

Im Hinblick auf eine leichte Bearbeitbarkeit werden unter diesen thermoplastischen Harzen vorzugsweise Polyolefinharze, insbesondere Polypropylen, Poly-4-methylpenten-1, Polyester und PA, oder ihre Mischungen für das Kunststoffsubstrat verwendet.

Das Metall zur erfindungsgemäßen Verwendung zur Laminierung mit dem Kunststoffsubstrat umfaßt z.B. einfache Metalle, wie z.B. Aluminium, Titan, Chrom, Nickel usw., und Metalloxide, wie z.B. Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, Ferrit,

Indiumoxid usw. Diese Metalle und Metalloxide können als Schicht auf der Oberfläche des Kunststoffsubstrats gemäß bekannten Dampfabscheidungsverfahren abgeschieden werden.

Die in dem vorliegenden mehrschichtigen Laminat als Komponenten (a) und (b) (i) verwendete Polyvinylalkoholcopolymeremulsion kann erhalten werden durch Polymerisation von Vinylacetat mit Ethylen in Gegenwart eines bekannten Katalysators, wobei der Polyvinylalkohol, der nachfolgend als PVA bezeichnet wird, in einer wässrigen Emulsion, wie in JP-A-60-96637 und JP-A-63-108016 beschrieben, hergestellt wird.

Es scheint, daß in der resultierenden PVA-Copolymeremulsion PVA mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymer integriert ist, und die PVA-Copolymeremulsion die Form von Copolymeren besitzt, die PVA, Vinylacetat und Ethylen als Komponenten umfassen.

Das in der Reaktion verwendete PVA ist ein partielles oder vollständiges Verseifungsprodukt von Polyvinylalkohol, wobei irgendein Verseifungsgrad verwendet werden kann. Der bevorzugte durchschnittliche Verseifungsgrad beträgt 50 bis 99 %, und ein besonders bevorzugter durchschnittlicher Verseifungsgrad 8 bis 99 %, und der durchschnittliche Polymerisationsgrad beträgt vorzugsweise 20 bis 5000.

Die Menge an bei der Polymerisation der wässrigen Emulsion anfänglich vorhandenem PVA beträgt 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 55 Gew.-%, und insbesondere 20 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Vinylacetat und PVA im Fall von (a). Wenn die Menge des anfänglich vorhandenen PVA geringer als 15 Gew.-% ist, können keine besseren Gassperrschichteigenschaften erhalten werden,

während oberhalb von 60 Gew.-% die Viskosität während der Reaktion erhöht wird, was zu einer schwierigen Temperaturkontrolle führt.

Im Fall von (b) (i) beträgt die Menge des anfänglich vorhandenen PVA 3 Gew.-% bis weniger als 15 Gew.-%, und vorzugsweise 5 bis 14 Gew.-%. Wenn die Menge des anfänglich vorhandenen PVA weniger als 3 Gew.-% beträgt, ist die Polymerisation während der Reaktion nicht stabil, während oberhalb von 15 Gew.-% die Kompatibilität mit der wässrigen Lösung des PVA-Harzes manchmal verschlechtert wird.

Der Gehalt an Ethylen als Komponente in dem gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen PVA-Copolymer beträgt 1 bis 50 Gew.-%, und vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-%. Wenn der Gehalt des Ethylens als Komponente mehr als 50 Gew.-% beträgt, wird die Kompatibilität mit PVA verschlechtert und deshalb ist ein Ethylengehalt von mehr als 50 Gew.-% für die erfindungsgemäße Aufgabenstellung nicht geeignet. Unter 1 Gew.-% ist die Schmelzverformbarkeit schlecht.

Der Gehalt an Vinylacetat als weitere Komponente ist nicht besonders begrenzt, beträgt vorzugsweise aber 1 bis 89 Gew.-%. Unterhalb 1 Gew.-% ist die Schmelzverformbarkeit schlecht, während oberhalb von 89 Gew.-% keine besseren Gassperrschichteigenschaften erhalten werden können.

Das PVA-Copolymerharz kann außerdem mit einer vom Vinylacetatmonomer und Ethylenmonomer verschiedenen dritten Monomerkomponente copolymerisiert werden. Beispiele dieser anderen dritten Monomerkomponente umfassen ungesättigte Carbonsäuren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure,



Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, usw., oder ihre Alkylester, und  $\alpha$ -Olefine, wie z.B. Propylen, Buten, Decen, Octadecen, usw.

Die so erhaltene PVA-Copolymeremulsion hat eine Feststoffkonzentration von vorzugsweise 50 Gew.-% oder mehr, und insbesondere von 20 bis 70 Gew.-%.

Das PVA-Harz als Komponente (b)(ii) in der Harzemulsionszusammensetzung (b) zur Verwendung im vorliegenden mehrschichtigen Laminat ist ein partiell oder vollständig verseiftes Produkt von Polyvinylacetat oder modifiziertem PVA.

Das modifizierte PVA ist ein partielles oder vollständiges Verseifungsprodukt der folgenden Copolymeren: Copolymere von Vinylacetat mit Olefinen mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, Copolymere von Vinylacetat mit Vinylcarboxylaten, wie z.B. Vinylversat, Vinylstearat usw., Copolymere von Vinylacetat mit Alkylvinylethern, wie z.B. Laurylvinylether, Methylvinylether usw., und Copolymere von Vinylacetat mit (Meth)acrylaten wie z.B. Methylmethacrylat, usw., Copolymere von Vinylacetat mit Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid usw., Copolymere von Vinylacetat mit ungesättigten Carbonsäuren oder ihren Anhydriden oder Estern, wie z.B. Acrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Itaconsäure usw., Copolymere von Vinylacetat mit Sulfonsäuremonomeren, wie z.B. Vinylsulfonsäure, Acrylsulfonsäure, usw., Copolymere von Vinylacetat mit kationischen Monomeren, wie z.B. Dimethylaminoethylmethacrylat, Vinylimidazol, Vinylpyridin, Vinylsuccinimid, usw., und Copolymere von Vinylacetat mit anderen Monomeren, wie z.B. Vinylencarbonat, Allylalkohol, Allylacetat usw.

Der Polymerisationsgrad des so erhaltenen PVA-Harzes ist nicht besonders beschränkt, und kann ausgewählt werden, wie es im Hinblick auf das Anwendungsgebiet usw. zweckmäßig ist. Normalerweise wird ein PVA-Harz mit einem Polymerisationsgrad von 100 bis 3000 bevorzugt. Vom Standpunkt der Beschichtbarkeit, Schmelzfließbarkeit, mechanischen Festigkeit usw., ist insbesondere ein PVA-Harz mit einem Polymerisationsgrad von 200 bis 1800 bevorzugt. Der Verseifungsgrad beträgt vorzugsweise 50 Mol-% oder mehr. Im Hinblick auf die Gassperrschicht-Eigenschaften und die Schmelzfließbarkeit ist ein Verseifungsgrad von 70 bis 99,5 Mol-% besonders bevorzugt. Unterhalb eines Verseifungsgrades von weniger als 50 Mol-% kann keine bessere mechanische Festigkeit erhalten werden, während oberhalb von 99,5 Mol-% keine bessere Schmelzfließbarkeit erhalten werden kann.

Das Mischverhältnis der Komponente (b)(i) zur Komponente (b)(ii) in der Harzemulsionszusammensetzung muß ein solches sein, daß das Gesamtgewicht an Vinylalkoholkomponente 15 Gew.-% oder mehr, und vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vinylalkoholkomponente und der Vinylacetatkomponente. Wenn das Gesamtgewicht der Vinylalkoholkomponente geringer als 15 Gew.-% ist, sind die Gassperrschichteigenschaften nicht zufriedenstellend und damit wird die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung nicht erreicht. Oberhalb 90 Gew.-% wird der Beschichtungsfilm hart und spröde.

Die PVA-Copolymeremulsion (a) und die Harzemulsionszusammensetzung (b) müssen bis zu einer Dicke von 3  $\mu\text{m}$  oder mehr, und vorzugsweise von 5  $\mu\text{m}$  oder mehr,



bezogen auf die Feststoffbilanz nach dem Trocknen, auflaminiert werden. Wenn die Dicke geringer als 3  $\mu\text{m}$  ist, können keine besseren Gassperrschichteigenschaften erhalten werden, und damit kann die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung nicht erreicht werden. Die Dicke besitzt keine besondere obere Grenze, aber vom wirtschaftlichen Standpunkt aus beträgt die Dicke vorzugsweise nicht mehr als 80  $\mu\text{m}$ .

Verseifte Harze des Olefin/Vinylacetat-Copolymers (c) zur erfindungsgemäßen Verwendung können hergestellt werden, indem man das durch radikalische Polymerisation von Olefin mit Vinylacetat erhaltene Copolymer verseift.

Olefine zur Verwendung im verseiften Harz des Olefin-Vinylacetat-Copolymers (c) umfassen z.B.  $\alpha$ -Olefine mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, unter denen vom Standpunkt der leichten Polymerisation und ausgezeichneten Gassperrschichteigenschaften des verseiften Produktes des Ethylen/Vinylacetat-Copolymers Ethylen nicht bevorzugt ist.

Der Olefingehalt und der Verseifungsgrad des verseiften Produktes des Olefin/Vinylacetat-Copolymers (c) ist nicht besonders begrenzt, der Olefingehalt beträgt aber vorzugsweise 15 bis 60 Mol-%, und insbesondere 20 bis 50 Mol-%. Wenn der Olefingehalt geringer als 15 Mol-% ist, ist das Strangpressen schwer durchzuführen, während oberhalb von 60 Mol-% die Gassperrschichteigenschaften manchmal verringert werden.

Der Verseifungsgrad beträgt vorzugsweise 90 Mol-% oder mehr, und insbesondere 96 Mol-% oder mehr. Wenn der Verseifungsgrad geringer als 90 Mol-% ist, sind die Gassperrschichteigenschaften nicht zufriedenstellend.

Die Dicke der verseiften Harzschicht des Olefin-Vinylacetatcopolymers (c) im vorliegenden mehrschichtigen Laminat muß mindestens 1  $\mu\text{m}$  betragen. Unterhalb von 1  $\mu\text{m}$  können die gewünschten Gassperrschichteigenschaften nicht erreicht werden. Je größer die Dicke ist, umso besser sind die Gassperrschichteigenschaften. Im Hinblick auf die Gassperrschichteigenschaften und die Wirtschaftlichkeit ist es nicht notwendig, daß die Dicke mehr als 50  $\mu\text{m}$  beträgt. Normalerweise wird aufgrund dieses Gesichtspunktes eine Dicke von 3 bis 40  $\mu\text{m}$  gewählt.

Das PA-Harz (d) zur erfindungsgemäßen Verwendung ist nicht besonders beschränkt, und die im „Polyamide resin Handbook“, herausgegeben von Nikkan Kogyo Shinbun-sha, Japan, am 30. Januar 1988, beschriebenen Harze können verwendet werden. Z.B. können Polykondensate von zweiwertigen Säuren und Diaminen verwendet werden. Insbesondere umfassen sie Polymere aus  $\epsilon$ -Caprolactam, Aminolactam, Enantholactam, 11-Amino-undecansäure, 7-Aminopentansäure, 9-Aminononansäure,  $\alpha$ -Pyrrolidon,  $\alpha$ -Piperidon usw.; Polykondensate von Diaminen, wie z.B. Hexamethyldiamin, Nonamethyldiamin, Undecamethyldiamin, Dodecamethyldiamin, Metaxylyldiamin usw. mit Dicarbonsäuren, wie z.B. Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Glutarsäure usw., oder ihre Copolymeren. Insbesondere umfassen sie auch z.B. Nylon-4, Nylon-6, Nylon-7, Nylon-8, Nylon-11, Nylon -12, Nylon-6,6, Nylon-6,9, Nylon-6,10, Nylon-6,11, Nylon-6,12, Nylon MXD.

Die Dicke der PA-Harzschicht muß mindestens 1  $\mu\text{m}$  betragen, weil unterhalb von 1  $\mu\text{m}$  die Gassperrschichteigenschaften



nicht zufriedenstellend sind. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus beträgt die Dicke vorzugsweise 3 bis 40  $\mu\text{m}$ .

Das PVA-Harz (e) zur erfindungsgemäßen Verwendung ist das gleiche PVA wie das von (b) (ii).

Die Dicke der PVA-Harzschicht (e) muß mindestens 3  $\mu\text{m}$  betragen. Unterhalb von 3  $\mu\text{m}$  können die gewünschten Gassperrschichteigenschaften nicht erreicht werden. Je größer die Dicke ist, um so besser sind die Gassperrschichteigenschaften. Vom Standpunkt der Gassperrschichteigenschaften und der Wirtschaftlichkeit ist eine Dicke von mehr als 50  $\mu\text{m}$  nicht notwendig. Normalerweise wird aus diesem Gesichtspunkt eine Dicke von 3 bis 40  $\mu\text{m}$  gewählt.

Das vorliegende mehrschichtige Laminat kann für verschiedene Applikationen verwendet werden, z.B. als heißverschweißbare Verpackungsmaterialien. Wenn die Schichtmaterialien (a), (b), (c) und (d) der vorliegenden Erfindung als heißverschweißbare Schichten verwendet werden, muß im Hinblick auf die Abdichtungsfestigkeit die Dicke des Laminates mindestens 5  $\mu\text{m}$ , bezogen auf die Feststoffbilanz nach dem Trocknen, betragen.

Wenn ein mehrschichtiges Laminat, das das Schichtmaterial (e) umfaßt, als heißverschweißbares Verpackungsmaterial verwendet wird, ist es notwendig, außerdem eine Polypropylenschicht als heißverschweißbare Schicht aufzulaminieren.

Die vorliegenden Schichtmaterialien (a), (b), (c), (d) und (e) werden auf die Oberfläche eines dünnen Filmes eines Metalls oder Metalloxids, das auf einem Kunststoffsubstrat



ausgebildet ist, nach dem folgenden Beschichtungsverfahren appliziert: Die PVA-Copolymeremulsionszusammensetzung (a) und die Harzemulsionszusammensetzung (b) werden direkt im Emulsionszustand auf die Oberfläche eines dünnen Filmes aus Metall oder Metalloxid, der auf dem Kunststoffsubstrat ausgebildet ist, appliziert und getrocknet, oder die Emulsionen werden getrocknet und die resultierenden getrockneten Materialien werden auf die Oberfläche des dünnen Filmes mit Hilfe eines Extruders extrusionskaschiert, oder die Laminierung kann mit einem bekannten Verankerungsbeschichtungsmittel oder einem Trockenbeschichtungskleber durchgeführt werden.

Die Schichtmaterialien (c), (d) und (e) können gemäß einem bekannten Verfahren laminiert werden, z.B. durch Auflösen in einem Lösungsmittel und Beschichten der resultierenden Lösung, durch Laminieren von durch Strangpressen erhaltenen Filmen, oder durch gleichzeitiges Extrusionskaschieren.

Die Beschichtung kann gemäß einem bekannten Beschichtungsverfahren durchgeführt werden, z.B. mittels einem Luftbürstenverfahrens, einem Tiefdruckwalzenverfahren, einer Umkehrwalzenbeschichtung, einem Stabbeschichtungsverfahren, einem Eintauchbeschichtungsverfahren, einem Sprühverfahren, einem Bürstenbeschichtungsverfahren, einem elektrostatischen Beschichtungsverfahren, einem Zentrifugenbeschichtungsverfahren, einem Streichbeschichtungsverfahren, einem Elektrophorese-Beschichtungsverfahren oder ihren Kombinationen. Die Beschichtung kann in einer Stufe oder durch eine Mehrstufenbeschichtung, einschließlich einer Zweistufenbeschichtung, durchgeführt werden.



Nach der Beschichtung wird das Trocknen in einem bogenförmigen Trockenofen, in einem Trockenofen vom Schwebetyp, oder dergleichen, oder in einem Hochfrequenzheißtrockner durchgeführt.

#### Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf Beispiele detailliert beschrieben, wobei die folgenden Testverfahren verwendet wurden.

#### Bestimmung des Volumens an permeiertem Sauerstoff

Die Sauerstoffdurchlässigkeitsrate wurde mittels eines Gerätes OXTRAN Typ 10/50 A, hergestellt von Modern Control, Ltd., unter den Bedingungen einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65 %, und einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90 %, gemäß ASTM D3985-81, bestimmt.

#### Biegeermüdungstest

Die Lamine wurden mittels eines Gelbo-Biegetesters, hergestellt von Tester Sangyo K.K., Japan, mit einem Zylinderdurchmesser von 90 mm, einem Hub von 178 mm, einem Verdrehungswinkel von 440 °, einem Verdrehungshub von 89 mm, einem linearen Hub von 63,5 mm und einer Wiederholungsrate von 40 Abläufen/Minute einem Ermüdungstest unterworfen, indem das Laminat alle 10 Durchgänge bis zu 100 Biegedurchgängen, und bei jedem 50sten Durchgang nach 100 Biegedurchgängen, gebogen wurde. Die Biegedurchlaufzahl des Gelbo-Biegetesters wurde geändert und bei jeder Stufe permeierter Sauerstoff bei



23 °C und 65 % RH quantitativ bestimmt, wobei nach Bruch der dampfabgeschiedenen Schicht aufgrund von Biegeermüdung das Volumen an permeiertem Sauerstoff erhöht wird. Die Biegeermüdung kann deshalb nach diesem Verfahren leicht bestimmt werden.

#### Aromakonservierungstest

Aus mehrschichtigen Laminaten wurden Beutel hergestellt, und eine Lösung, die verschiedene Aromakomponenten enthielt, wurde in den Beuteln eingeschweißt. Nach einer bestimmten Zeit wurden die Aromakomponenten, die in die Innenseite der Folie jedes Beutels sorbiert wurden, extrahiert und mittels Gaschromatographie quantitativ bestimmt. Je größer die Menge an sorbierten Aromakomponenten ist, desto geringer ist die Aromakonservierung.

Nachfolgend wird ein spezifisches Verfahren zur Bestimmung angegeben:

Durch Trockenlaminieren einer Aluminiumfolie mit einer Dicke von 9 µm auf die den äußeren Oberflächen von Beuteln entsprechende Oberfläche mittels eines Polyethylenterephthalatfilms mit einer Dicke von 12 µm wurden mehrschichtige Lamine für den Aromakonservierungstest hergestellt. Ein Kleber AD 950 A/B, hergestellt von Toyo Morton K.K., Japan, wurde für das Trockenlaminieren verwendet, und nachfolgend in einem Thermostatraum bei 40 °C 4 Tage lang altern gelassen. Der Kleber wurde mit 4 g/m<sup>2</sup>, bezogen auf die Feststoffbilanz nach dem Trocknen, appliziert.

Der Aromakonservierungstest wurde an einigen Beispielen und





Vergleichsbeispielen durchgeführt. Beutel mit einer Größe von 18 cm x 10 cm wurden durch Heißverschweißen so hergestellt, daß in den Beispielen die erfindungsgemäße Harzschicht an der inneren Oberfläche vorgesehen werden konnte, und in den Vergleichsbeispielen eine Polypropylenharzschicht an der inneren Oberfläche vorgesehen werden konnte. Dann wurden 300 ml einer wässrigen Lösung eines oberflächenaktiven Mittels, die verschiedene Aromakomponenten enthielt (eine wässrige 0,5 %-ige Lösung von Ryoto Sugar Ester S-1170, hergestellt von Mitsubishi Kasei Shokuhin K.K., Japan) in jeden der Beutel eingeschweißt und in einem Thermostatraum bei 23 °C 70 Tage lang aufbewahrt. Die Beutel wurden dann geöffnet und die an der inneren Oberfläche jedes der Beutel in die Folie sorbierten Geschmackskomponenten mit Ether extrahiert, und die in der wässrigen Detergentienlösung verbleibenden Aromakomponenten wurden ebenfalls mit Ether extrahiert. Dann wurden die extrahierten Geschmackskomponenten quantitativ mittels Gaschromatographie bestimmt und die Menge an sorbierten Komponenten und die der verbleibenden Komponenten bezogen auf die Konzentrationen in der ursprünglichen wässrigen Lösung berechnet. Aus den so erhaltenen Ergebnissen wurde das Verteilungsverhältnis der sorbierten Aromakomponenten gemäß der folgenden Formel erhalten:

$$\text{Verteilungsverhältnis} = \frac{\text{Menge der sorbierten Komponenten}}{\text{Menge der verbleibenden Komponenten}}$$

D.h., je größer das Verteilungsverhältnis ist, um so größer ist die Sorption der Aromakomponenten. Bei einem Verteilungsverhältnis von 1 ist die Hälfte der in der wässrigen Lösung vor dem Verschweißen enthaltenen Geschmackskomponenten in der Innenschicht jedes der Beutel

sorbiert, und wenn das Verteilungsverhältnis größer als 1 ist, ist die Konzentration der in der wässrigen Lösung verbleibenden Aromakomponenten verringert.

Symbole für Aromakomponenten:

- A: Myrcen
- B: d-Limonen
- C: n-Caprinsäureester
- D: Linalool
- E: n-Octylalkohol

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Abgeschiedener Film

(1) Substrat

PET: Lumilar P11, hergestellt von Toray K.K., Japan,  
12 µm dick

CPP: Sho-Allomer, hergestellt von Showa Denko K.K.,  
Japan,  
50 µm dick, für alle Beispiele unter Verwendung von CPP und  
die Vergleichsbeispiele 1, 5, 9 und 12;  
60 µm dick für Vergleichsbeispiel 13

Anmerkung:

PET: Polyesterfilm

CPP: Gegossener Polypropylenfilm

(2) Dampfabgeschiedener Film

Materialien: SiO (Siliciummonoxid)  
Al (Aluminium)

Dicke der Ablagerung: 30, 50, 60 und 110 nm (300, 500,  
600 und 1100 Å) für die Beispiele 1 bis 16 und  
Vergleichsbeispiele 1 bis 7

70 nm (700 Å) für die Beispiele 17 bis 53 und die Vergleichsbeispiele 8 bis 14

#### Laminat-Materialien

(1) PVA-Copolymeremulsion (nachfolgend als EP abgekürzt)

EP-1	PVA-Gehalt	25 Gew.-%
EP-2	"	50 "
EP-3	"	14 "
EP-4	"	5 "

Anmerkung: PVA-Gehalt: Verhältnis von Polyvinylalkohol zur Gesamtmenge an Polyvinylalkohol und Vinylacetat (als Gewicht)

(2) Harzemulsionszusammensetzung (nachfolgend als CP abgekürzt)

CP-1	PVA-Gehalt	60 Gew.-%
CP-2	"	15 "
CP-2	"	35 "
CP-2	"	80 "
CP-5	getrocknetes Produkt von CP-1	
CP-6	PVA-Gehalt	10 Gew.-% für die Vergleichsbeispiele

(3) EVOH (nachfolgend als EV abgekürzt)

EV-1	Soarnol DT-Lösung
EV-2	Soarnol A Lösung
EV-3	Soarnol 30L
EV-4	Soarnol DT

Anmerkung: EVOH: verseiftes Produkt von Ethylen/Vinylacetat-Copolymer

(4) PA-Harz (nachfolgend als PA abgekürzt)

PA-1 Amylan CM4000, hergestellt von Toray K.K.,  
Japan, Lösung

PA-2 Amylan CM4001, hergestellt von Toray K.K.,  
Japan, Lösung

PA-3 Amylan CM8000, hergestellt von Toray K.K.,  
Japan, Lösung

PA-4 Nylon-6, 1022B, hergestellt von  
Ube Kosan K.K., Japan, Schmelzpunkt 196 °C

(5) PVA-Harz (nachfolgend als PV bezeichnet)

PV-1 Gohsenol GL 03, wässrige Lösung, hergestellt  
von Nihon Gohsei Kagaku K.K., Japan, Polymerisations-  
grad: 300; Verseifungsgrad: 86,5-89 Mol-%

PV-2 Poval PVA 105, wässrige Lösung, hergestellt  
von Kuraray K.K., Japan, Polymerisationsgrad: 500;  
Verseifungsgrad:  $98,5 \pm 0,5$  Mol-%

PV-3 Poval PVA 117, wässrige Lösung, hergestellt  
von Kuraray K.K., Japan, Polymerisationsgrad: 1700;  
Verseifungsgrad:  $98,5 \pm 0,5$  Mol-%

PV-4 Poval PVA 224, wässrige Lösung, hergestellt  
von Kuraray K.K., Japan, Polymerisationsgrad: 2400;  
Verseifungsgrad:  $88,0 \pm 1,5$  Mol-%.

Dampfabscheidung eines dünnen Films aus Metall oder  
Metalloxid auf die Oberfläche eines Kunststoffsubstrats

Auf eine Seite eines handelsüblich erhältlichen PET oder CPP  
wurde SiO oder Al im Vakuum bis zu einer bestimmten Dicke

aufgedampft. Die Vakuum-Aufdampfung wurde in einer Vakuumaufdampfvorrichtung, Typ EBH6, hergestellt von Nippon Shinku Gizyutsu K.K., Japan, unter Verwendung einer Wolframauflage als Heizwiderstand, durchgeführt, wobei die Dampfquelle eine Reinheit von 99,99 % oder mehr bei einem Vakuumgrad von  $2 \times 1300$  Pa ( $2 \times 10$  Torr) besaß. Die Dicke des im Vakuum dampfabgeschiedenen Films wurde auf Gewichtsbasis berechnet.

(a) Herstellung von PVA-Copolymeremulsionen

Die Emulsionspolymerisation wurde in einem Autoklaven mit einem Nettoinhalt von 30 l unter Verwendung eines partiell verseiften PVA-Harzes mit einem Polymerisationsgrad von 500 und einem Verseifungsgrad von 88 Mol-%, PVA 205, hergestellt von Kurare K.K., Japan, durchgeführt, wobei nacheinander Ammoniumpersulfat und Natriummetabisulfit als Katalysatoren zugefügt wurden und die Vinylacetatkonzentration und der Ethylengasdruck geändert wurden, wobei PVA-Copolymeremulsionen (EP-1 bis EP-4) erhalten wurden. Die so erhaltenen Emulsionen hatten eine Feststoffkonzentration von ca. 20 bis ca. 60 Gew.-%.

(b) Herstellung von Harzemulsionszusammensetzungen

PV (PV-1) wurde in Wasser bei 70 °C unter Erhitzen gelöst, um eine wässrige Lösung mit einer Viskosität (23 °C) von 2,7 Pa.s (2700 cps) und einer Polymerkonzentration von 30 Gew.-% herzustellen, die dann mit der vorstehend erwähnten PVA-Copolymeremulsion (EP-3) zur Herstellung der Emulsionszusammensetzungen (CP-1 bis CP-4) mit verschiedenen PVA-Gehalten gemischt wurde.

Zum Vergleich wurde PV-1 mit EP-4 zur Herstellung von CP-6 gemischt.

(c) Herstellung von EVOH-Lösungen

Soarnol DT mit einem Ethylengehalt von 29 Mol-% und einem Verseifungsgrad von mehr als 99 Mol-%, ein von Nihon Gohsei K.K., Japan, hergestelltes Produkt, und Soarnol A mit einem Ethylengehalt von 44 Mol-% und einem Verseifungsgrad von mehr als 90 Mol-%, ein von Nihon Gohsei Kagaku K.K., Japan, hergestelltes Produkt, wurden als EVOH verwendet und in einer Lösungsmittelmischung aus destilliertem Wasser und n-Propylalkohol bei einem Mischverhältnis des ersteren zum letzteren von 45/55 Gew.-% unter Rühren bei 70 °C gelöst, um eine Polymerkonzentration von 15 Gew.-% herzustellen, wodurch EVOH-Lösungen (EV-1 oder EV-2) hergestellt wurden.

Als im Handel erhältliche EVOH-Lösung wurde Soarnol 30L, ein von Nihon Gohsei Kagaku K.K., Japan, hergestelltes Produkt, bei einer Copolymerkonzentration von 30 Gew.-% in einer Lösungsmittelmischung aus Wasser und Alkohol verwendet (EV-3).

(d) Herstellung von PA-Harzlösungen

Amylan CM4000, Amylan CM4001 und Amylan CM8000, von Toray K.K., Japan, hergestellte Produkte, als alkohollösliche Nylonprodukte, wurden zur Herstellung von PA-Harzlösungen (PA-1 bis PA-3) unter Rühren bei 60 °C bei einer Polymerkonzentration von 10 Gew.-% gelöst.

(e) Herstellung von PVA-Lösungen

Gohsenol GL03 (ein von Nihon Gohsei K.K., Japan, hergestelltes Produkt; Polymerisationsgrad: 300; Verseifungsgrad: 86,5-89 Mol-%), Poval PVA 105 (ein von Kuraray K.K., Japan, hergestelltes Produkt; Polymerisationsgrad: 500; Verseifungsgrad:  $98,5 \pm 0,5$  Mol-%), Poval PVA 117 (ein von Kuraray K.K., Japan, hergestelltes Produkt; Polymerisationsgrad: 1700; Verseifungsgrad:  $98,5 \pm 0,5$  Mol-%) und Poval PVA 224 (ein von Kuraray K.K., Japan, hergestelltes Produkt; Polymerisationsgrad: 2400; Verseifungsgrad:  $88,0 \pm 1,5$  Mol-%) wurden jeweils in Wasser unter Erhitzen und Rühren bei 60 °C bei einer Polymerkonzentration von 15 Gew.-% gelöst, wodurch wässrige PVA-Lösungen (PV-1 bis PV-4) hergestellt wurden.

Herstellung von mehrschichtigen Laminaten

Die so hergestellten Harzemulsionszusammensetzungen und Harzlösungen (a), (b), (c), (d) und (e) wurden auf die Oberfläche eines dampfabgeschiedenen Films des Metalls oder Metalloxids bis zu einer bestimmten Dicke aufgeschichtet. Die so erhaltenen beschichteten Filme wurden einen Tag lang an der Luft getrocknet und dann in Vakuum bei 50 °C 7 Tage lang getrocknet, wodurch erfindungsgemäße mehrschichtige Lamine erhalten wurden.

Die EP und CP verwendenden dampfabgeschiedenen Filme und die der Vergleichsbeispiele 7 und 13 wurden vorher mit einem wässrigen Trockenlaminatkleber Adcord AD 335E, ein von Toyo Morton K.K., Japan, hergestelltes Produkt, bis zu einer Dicke von ca. 4 µm auf der Dampfabscheidungs-Oberfläche grundiert.

Die mehrschichtigen Lamine der Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden einer quantitativen Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeitsrate, dem Aromakonservierungstest, und dem Biegeermüdungstest unterworfen.

#### Beispiele 1 bis 16

Die Beispiele 1 bis 3 betreffen Fälle unter Verwendung von PVA-Copolymeremulsionen (a), und die Beispiele 4 bis 9 Fälle unter Verwendung von Harzemulsionszusammensetzungen (b). Die Beispiele 10 bis 12 betreffen Fälle unter Verwendung der Zusammensetzungen (b) unter Änderung der Beschichtungsdicke und die Beispiele 13 bis 15 Fälle unter Verwendung der Zusammensetzungen (b), bei denen der PVA-Gehalt geändert wurde.

Beispiel 16 verwendet CPP als Substrat für den dampfabgeschiedenen Film.

Der Aromakonservierungstest wurde in den Beispielen 3 und 5 durchgeführt, und der Biegeermüdungstest wurde in den Beispielen 5 und 7 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

#### Vergleichsbeispiele 1 bis 7

Vergleichsbeispiel 1 verwendet CP-5, wobei eine Kälteabscheidung bei 20 °C während 20 Stunden, gefolgt von einer Gefrierpulverisierung und Gefriertrocknung der resultierenden Polymeren, Vakuumtrocknung bei 80 °C und Extrusionskaschierung bei 220 °C durchgeführt wurden.



Die Vergleichsbeispiele 2 bis 5 betreffen Fälle, die nur einen dampfabgeschiedenen Film verwenden, Vergleichsbeispiel 6 einen Fall unter Verwendung von CP-6 mit einem PVA-Gehalt von 10 Gew.-%, und Vergleichsbeispiel 7 einen Fall unter Verwendung von CPP.

Der Aromakonservierungstest wurde im Vergleichsbeispiel 7 durchgeführt, und der Biegeermüdungstest wurde im Vergleichsbeispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiele 17 bis 28

Die Beispiele 17 bis 26 betreffen Fälle unter Verwendung von EVOH als dampfabgeschiedener Film auf dem PET-Substrat, die Beispiele 21 bis 24 Fälle unter Verwendung von CPP als Substrat, und die Beispiele 25 bis 28 Fälle, bei denen die Filmdicke des EVOH geändert wurde.

Der Aromakonservierungstest wurde in den Beispielen 17 bis 19, 21, 24 und 25 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiele 8 bis 13

Vergleichsbeispiel 8 betrifft einen Fall einer Extrusionskaschierung von Soanol DT bei 220°C.

Die Vergleichsbeispiele 9 bis 12 betreffen Fälle, die nur den dampfabgeschiedenen Film verwenden, und Vergleichsbeispiel 13 einen Fall unter Verwendung von CPP.

Der Aromakonservierungstest wurde in Vergleichsbeispiel 13 durchgeführt, und der Biegeermüdungstest im Vergleichsbeispiel 9. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

#### Beispiele 29 bis 40

Die Beispiele 29 bis 32 betreffen Fälle unter Verwendung von PA-Harz auf dem dampfabgeschiedenen Film auf dem PET-Substrat, die Beispiele 33 bis 36 Fälle unter Verwendung von CPP als Substrat, und die Beispiele 37 bis 40 Fälle, bei denen die Filmdicke des PA-Harzes geändert wurde.

Der Aromakonservierungstest wurde in den Beispielen 29 bis 31 und 37 durchgeführt, und der Biegeermüdungstest wurde in den Beispielen 29 und 37 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

#### Vergleichsbeispiel 14

Vergleichsbeispiel 14 betrifft einen Fall einer Extrusionskaschierung von Nylon-6 bei 230 °C, wobei die Kleber LX703 und KP90, von Dainihon Ink Kagaku Kogyo K.K., Japan, hergestellte Produkte, mit ca. 3 g/m<sup>2</sup> bei der Extrusionskaschierung als Grundierung verwendet wurden.

#### Beispiele 41 bis 53

Die Beispiele 41 bis 46 betreffen Fälle unter Verwendung von PVA-Harz auf den dampfabgeschiedenen SiO-Film, die Beispiele 47 bis 50 Fälle unter Verwendung eines dampfabgeschiedenen Al-Films, und die Beispiele 51 bis 53 Fälle, bei denen die Beschichtungsdicke des PVA-Harzes geändert wurde.

Der Biegeermüdungstest wurde im Beispiel 43 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Lamine haben gegenüber Sauerstoffgas gute Gasperrschichteigenschaften, gute Aromakonservierungseigenschaften, und eine gute Biege- und Dauerbiegefestigkeit, und können vorzugsweise als Verpackungsmaterial für Nahrungsmittel, Arzneimittel, Kosmetika usw. verwendet werden, oder als heißverschweißbares Verpackungsmaterial, wie z.B. als Behältermaterial zur Konservierung von Nahrungsmitteln, die eine längere Konservierung erfordern.

Tabelle 1

	Laminat- schicht			Dampfabscheidungs- filmschicht			Sauerstoff- durchlässig- keitsrate (ml/m <sup>2</sup> .Tag. atm)		Aromakonser- vierung, Vertei- lungsverhältnis					Biege- ermüdung (Durch- läufe)
	Art	PVA- Gehalt (Gew.-%)	Dicke der Ab- schei- dung (nm)	Sub- strat	Art des dampf- abgesch. Films	Be- schich- tungs- dicke (µm)	23°C, 65% RH	23°C, 90% RH	A	B	C	D	E	
Beispiel 1	EP-1	25	9	PET	SiO	60	0.83	0.96	-	-	-	-	-	-
" 2	EP-2	50	9	PET	SiO	30	1.46	1.61	-	-	-	-	-	-
" 3	EP-2	50	9	PET	Al	30	2.34	2.51	0.56	0.51	0.14	0.13	0.11	-
" 4	CP-1	60	9	PET	SiO	30	1.34	1.46	-	-	-	-	-	-
" 5	CP-1	60	9	PET	SiO	60	0.78	0.98	1.16	1.07	0.36	0.31	0.32	250-300
" 6	CP-1	60	9	PET	SiO	110	0.57	0.68	-	-	-	-	-	-
" 7	CP-1	60	9	PET	Al	110	0.61	0.72	-	-	-	-	-	100-150
" 8	CP-2	60	9	PET	SiO	30	1.42	1.58	-	-	-	-	-	-
" 9	CP-2	60	9	PET	Al	60	1.89	1.98	-	-	-	-	-	-
" 10	CP-1	60	5	PET	SiO	60	1.24	1.52	-	-	-	-	-	-
" 11	CP-1	60	20	PET	SiO	60	0.59	0.68	-	-	-	-	-	-
" 12	CP-1	60	40	PET	SiO	60	0.38	0.44	-	-	-	-	-	-

-fortgesetzt-

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Laminat- schicht			Dampfabscheidungs- filmschicht			Sauerstoff- durchlässig- keitsrate (ml/m <sup>2</sup> .Tag. atm)		Aromakonser- vierung, Vertei- lungsverhältnis					Biege- ermüdung (Durch- läufe)
	Art	PVA- Gehalt (Gew.-%)	Dicke der Ab- schei- dung (nm)	Sub- strat	Art des dampf- abgesch. Films	Be- schich- tungs- dicke (µm)	23°C, 65% RH	23°C, 90% RH	A	B	C	D	E	
Beispiel 13	CP-2	15	9	PET	SiO	60	2.91	3.13	-	-	-	-	-	-
" 14	CP-3	35	9	PET	SiO	60	1.38	1.49	-	-	-	-	-	-
" 15	CP-4	80	9	PET	SiO	60	0.76	0.88	-	-	-	-	-	-
" 16	CP-5	60	8	PET	SiO	60	1.84	2.14	-	-	-	-	-	-
Vergl.- bsp. 1	CP-1	60	9	CPP	Al	50	3.58	4.02	-	-	-	-	-	-
Vergl.- bsp. 2	-	-	-	PET	SiO	60	5.32	5.76	-	-	-	-	-	Weniger als 10
Vergl.- bsp. 3	-	-	-	PET	SiO	110	3.23	3.41	-	-	-	-	-	-
Vergl.- bsp. 4	-	-	-	PET	Al	60	5.89	5.97	-	-	-	-	-	-
Vergl.- bsp. 5	-	-	-	CPP	Al	50	23.6	24.2	-	-	-	-	-	-
Vergl.- bsp. 6	CP-6	10	9	PET	SiO	60	5.29	5.74	-	-	-	-	-	-
Vergl.- bsp. 7	CPP	-	50	PET	SiO	60	4.81	5.18	5.92	6.14	0.32	0.046	0.028	-

\* PVA-Gehalt: Verhältnis von Polyvinylalkohol zur Gesamtmenge an Polyvinylalkohol und Vinylacetat (als Gewicht)

Tabelle 2

	Laminat- schicht		Dampfabschei- dungsfil- mschicht		Sauerstoff- durchlässig- keitsrate (ml/m <sup>2</sup> .Tag.atm)		Aromakonser- vierung, Vertei- lungsverhältnis					Biege- ermüdung (Durch- läufe)
	Art	Be- schich- tungs- dicke (µm)	Sub- strat	Art des dampf- abgesch. Films	23°C, 65% RH	23°C, 90% RH	A	B	C	D	E	
Beispiel 17	EV-1	20	PET	SiO	0.68	0.86	0.001	0.001	0.033	0.001	0.017	-
" 18	EV-1	20	PET	Al	0.75	0.89	0.001	0.001	0.038	0.001	0.026	-
" 19	EV-2	20	PET	SiO	0.71	0.88	0.331	0.014	0.047	0.039	0.257	-
" 20	EV-2	20	PET	Al	0.79	0.95	-	-	-	-	-	-
" 21	EV-1	20	CPP	SiO	0.87	1.02	0.001	0.001	0.036	0.001	0.021	-
" 22	EV-1	20	CPP	Al	0.92	1.08	-	-	-	-	-	-
" 23	EV-2	20	CPP	SiO	0.94	1.12	-	-	-	-	-	-
" 24	EV-2	20	CPP	Al	1.23	1.37	0.348	0.022	0.058	0.001	0.036	-
" 25	EV-3	20	PET	SiO	0.76	0.87	0.93	0.79	0.29	0.078	0.092	-
" 26	EV-3	3	PET	SiO	1.46	1.59	-	-	-	-	-	-

- fortgesetzt -

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Laminat- schicht		Dampfabschei- dungsfil- mschicht		Sauerstoff- durchlässig- keitsrate (ml/m <sup>2</sup> .Tag.atm)		Aromakonser- vierung, Vertei- lungsverhältnis					Biege- ermüdung (Durch- läufe)
	Art	Be- schich- tungs- dicke (µm)	Sub- strat	Art des dampf- abgesch. Films	23°C, 65% RH	23°C, 90% RH	A	B	C	D	E	
Beispiel 27	EV-3	10	PET	SiO	1.18	1.32	-	-	-	-	-	-
" 28	EV-3	60	PET	SiO	0.26	0.29	-	-	-	-	-	-
Vergl.- bsp. 8	EV-4	10	PET	SiO	1.21	1.36	-	-	-	-	-	-
Vergl.- bsp. 9	-	-	PET	SiO	2.66	2.68	-	-	-	-	-	Weniger als 10
Vergl.- bsp. 10	-	-	PET	Al	1.15	1.26	-	-	-	-	-	-
Vergl.- bsp. 11	-	-	CPP	SiO	67.2	67.8	-	-	-	-	-	-
Vergl.- bsp. 12	-	-	CPP	Al	70.1	70.6	-	-	-	-	-	-
Vergl.- bsp. 13	CPP	60	PET	SiO	2.34	2.38	16.4	13.4	0.592	0.035	0.045	-

Tabelle 3

	Laminat- schicht		Dampfabschei- dungsfilm- schicht		Sauerstoff- durchlässig- keitsrate (ml/m <sup>2</sup> .Tag.atm)		Aromakonser- vierung, Vertei- lungsverhältnis					Biege- ermüdung (Durch- läufe)
	Art	Be- schich- tungs- dicke (µm)	Sub- strat	Art des dampf- abgesch. Films	23°C, 65% RH	23°C, 90% RH	A	B	C	D	E	
Beispiel 29	PA-1	20	PET	SiO	0.81	0.95	0.012	0.008	0.082	0.008	0.027	300-350
" 36	PA-1	20	PET	Al	0.75	0.83	0.008	0.006	0.071	0.006	0.021	-
" 31	PA-2	20	PET	SiO	1.09	1.48	0.016	0.014	0.141	0.036	0.087	-
" 32	PA-2	20	PET	Al	0.98	1.26	-	-	-	-	-	-
" 33	PA-1	20	CPP	SiO	2.87	3.37	-	-	-	-	-	-
" 34	PA-1	20	CPP	Al	7.18	8.32	-	-	-	-	-	-
" 35	PA-2	20	CPP	SiO	3.24	3.85	-	-	-	-	-	-
" 36	PA-2	20	CPP	Al	8.64	9.28	-	-	-	-	-	-
" 37	PA-3	20	PET	SiO	0.85	0.98	0.011	0.008	0.093	0.021	0.064	200-250
" 38	PA-1	3	PET	SiO	2.28	2.39	-	-	-	-	-	-
" 39	PA-1	10	PET	SiO	1.42	1.51	-	-	-	-	-	-
" 40	PA-1	50	PET	SiO	0.33	0.41	-	-	-	-	-	-
Vergl.- bsp. 14	PA-4	20	PET	SiO	0.78	0.88	-	-	-	-	-	-

- fortgesetzt -



Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Laminat- schicht		Dampfabschei- dungsfil- mschicht		Sauerstoff- durchlässig- keitsrate (ml/m <sup>2</sup> .Tag.atm)		Aromakonser- vierung, Vertei- lungsverhältnis					Biege- ermüdung (Durch- läufe)
	Art	Be- schich- tungs- dicke (µm)	Sub- strat	Art des dampf- abgesch. Films	23°C, 65% RH	23°C, 90% RH	A	B	C	D	E	
Beispiel 41	PV-1	20	PET	SiO	0.87	1.26	-	-	-	-	-	-
" 42	PV-1	20	CPP	SiO	1.08	1.26	-	-	-	-	-	-
" 43	PV-2	20	PET	SiO	0.69	1.06	-	-	-	-	-	200-250
" 44	PV-2	20	CPP	SiO	0.91	0.98	-	-	-	-	-	-
" 45	PV-3	20	PET	SiO	0.68	1.01	-	-	-	-	-	-
" 46	PV-4	20	PET	SiO	0.91	1.32	-	-	-	-	-	-
" 47	PV-1	20	CPP	Al	1.34	1.46	-	-	-	-	-	-
" 48	PV-2	20	PET	Al	0.43	0.65	-	-	-	-	-	-
" 49	PV-2	20	CPP	Al	1.26	1.94	-	-	-	-	-	-
" 50	PV-4	20	PET	Al	0.63	0.79	-	-	-	-	-	-
" 51	PV-2	5	PET	SiO	2.69	3.83	-	-	-	-	-	-
" 52	PV-2	10	PET	SiO	1.27	1.91	-	-	-	-	-	-
" 53	PV-2	50	PET	SiO	0.23	0.39	-	-	-	-	-	-

## P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Mehrschichtiges Laminat umfassend ein Kunststoffsubstrat, einen auf der Oberfläche des Substrats ausgebildeten aufgedampften Film eines Metalls oder Metalloxids, und eine auf der Oberfläche des aufgedampften Films ausgebildete Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffsubstrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polypropylen, Poly-4-methylpenten-1, den vollständigen Verseifungsprodukten von Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, Polyacetal, Polycarbonat, Polyester, Polyamid, Polyphenylenoxid und Polysulfon, und die Schicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
  - (a) einer Schicht, die ausgebildet ist aus einer Polyvinylalkoholcopolymeremulsion mit einem Ethylengehalt von 1 bis 50 Gew.-%, die erhältlich ist durch wässrige Emulsionspolymerisation eines Vinylacetatmonomers, eines Ethylenmonomers und eines Polyvinylalkohols, wobei der Polyvinylalkohol anfänglich in einer Menge von 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polyvinylalkohol und Vinylacetatmonomer, vorhanden ist;
  - (b) einer Schicht, die ausgebildet ist aus einer Harzemulsionszusammensetzung, die erhältlich ist durch Mischen von (i) einer Polyvinylalkoholcopolymeremulsion mit einem Ethylengehalt von 1 bis 50 Gew.-%, die erhältlich ist durch wässrige Emulsionspolymerisation

eines Vinylacetatmonomers, eines Ethylenmonomers und eines Polyvinylalkohols, wobei der Polyvinylalkohol anfänglich in einer Menge von 3 bis weniger als 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polyvinylalkohol und Vinylacetatmonomer, vorhanden ist, mit (ii) einer wässrigen Lösung eines Polyvinylalkoholharzes, wobei das Gewichtverhältnis des Gewichtes des Polyvinylalkohols zum Gewicht des Polyvinylalkohol- und des Vinylacetatmonomers in der Harzzusammensetzung 15 % oder mehr beträgt;

(c) einer Schicht, die ausgebildet ist aus einer verseiften Harzlösung eines Olefin/Vinylacetat-Copolymers;

(d) einer Schicht, die ausgebildet ist aus einer Polyamidharzlösung; und

(e) einer Schicht, die ausgebildet ist aus einer Polyvinylalkoholharzlösung.

2. Mehrschichtiges Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Aluminium ist.
3. Mehrschichtiges Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid Siliciumoxid ist.
4. Mehrschichtiges Laminat nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem dünnen Film des Metalls oder Metalloxids eine Schicht der Polyvinylalkoholcopolymeremulsion (a) in einer Dicke von 3  $\mu\text{m}$  oder mehr, bezogen auf die Feststoffbilanz nach dem Trocknen, vorgesehen ist.

5. Mehrschichtiges Laminat nach Anspruch 1, 2, oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem dünnen Film des Metalls oder Metalloxids eine Schicht der Harzemulsionszusammensetzung (b) in einer Dicke von 3  $\mu\text{m}$  oder mehr, bezogen auf die Feststoffbilanz nach dem Trocknen, vorgesehen ist.
6. Mehrschichtiges Laminat nach Anspruch 1, 2, 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylalkoholharz (b) (ii) eine Vinylalkoholkomponente und eine Vinylacetatkomponente umfaßt und einen Polymerisationsgrad von 100 bis 3000 und einen Verseifungsgrad von 70 Mol-% oder mehr aufweist.
7. Mehrschichtiges Laminat nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem dünnen Film des Metalls oder Metalloxids eine Schicht des verseiften Produktes des Olefin/Vinylacetat-Copolymers (c) in einer Dicke von mindestens 1  $\mu\text{m}$  vorgesehen ist.
8. Mehrschichtiges Laminat nach Anspruch 1, 2, 3 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefin des Verseifungsproduktes des Olefin/Vinylacetat-Copolymers Ethylen ist, und das Verseifungsprodukt einen Ethylengehalt von 15 bis 60 Gew.-% und einen Verseifungsgrad des Vinylacetats von 90 Mol-% oder mehr besitzt.
9. Mehrschichtiges Laminat nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem dünnen Film des Metalls oder Metalloxids eine Schicht des Polyamidharzes (d) in einer Dicke von mindestens 1  $\mu\text{m}$  vorgesehen ist.

10. Mehrschichtiges Laminat nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem dünnen Film des Metalls oder Metalloxids eine Schicht des Polyvinylalkoholharzes (e) in einer Dicke von mindestens 3  $\mu\text{m}$  vorgesehen ist.
11. Mehrschichtiges Laminat nach Anspruch 1, 2, 3 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylalkoholharz (e) 30 bis 100 Mol-% Vinylalkoholkomponente und nicht mehr als 70 Mol-% Vinylacetatkomponente umfaßt, und einen Polymerisationsgrad von 100 bis 5000 besitzt.
12. Heißverschweißbares Verpackungsmaterial umfassend ein mehrschichtiges Laminat, das ein Kunststoffsubstrat, einen auf der Oberfläche des Substrats ausgebildeten aufgedampften Film eines Metalls oder Metalloxids, und eine auf der Oberfläche des aufgedampften Films ausgebildete Schicht umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffsubstrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polypropylen, Poly-4-methylpenten-1, den vollständigen Verseifungsprodukten von Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, Polyacetal, Polycarbonat, Polyester, Polyamid, Polyphenylenoxid und Polysulfon, und die Schicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:  
(a) einer Schicht, die ausgebildet ist aus einer Polyvinylalkoholcopolymeremulsion mit einem Ethylengehalt von 1 bis 50 Gew.-%, die erhältlich ist durch wässrige Emulsionspolymerisation eines Vinylacetatmonomers, eines Ethylenmonomers und eines Polyvinylalkohols, wobei der Polyvinylalkohol anfänglich in einer Menge von 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polyvinylalkohol und Vinylacetatmonomer, vorhanden ist;

(b) einer Schicht, die ausgebildet ist aus einer Harzemulsionszusammensetzung, die erhältlich ist durch Mischen von (i) einer Polyvinylalkoholcopolymeremulsion mit einem Ethylengehalt von 1 bis 50 Gew.-%, die erhältlich ist durch wässrige Emulsionspolymerisation eines Vinylacetatmonomers, eines Ethylenmonomers und eines Polyvinylalkohols, wobei der Polyvinylalkohol anfänglich in einer Menge von 3 bis weniger als 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polyvinylalkohol und Vinylacetatmonomer, vorhanden ist, mit (ii) einer wässrigen Lösung eines Polyvinylalkoholharzes, wobei das Gewichtverhältnis des Gewichtes des Polyvinylalkohols zum Gewicht des Vinylacetatmonomers in der Harzzusammensetzung 15 % oder mehr beträgt;

(c) einer Schicht, die ausgebildet ist aus einer verseiften Harzlösung eines Olefin/Vinylacetat-Copolymers;

(d) einer Schicht, die ausgebildet ist aus einer Polyamidharzlösung; und

(e) einer Schicht, die ausgebildet ist aus einer Polyvinylalkoholharzlösung.

13. Heißverschweißbares Verpackungsmaterial nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Aluminium ist.
14. Heißverschweißbares Verpackungsmaterial nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid Siliciumoxid ist.
15. Heißverschweißbares Verpackungsmaterial nach Anspruch 12, 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem

dünnen Film des Metalls oder Metalloxids mindestens eine Schicht, ausgewählt aus den Materialien (a), (b), (c), (d) und (e), in einer Dicke von 5  $\mu\text{m}$  oder mehr, bezogen auf die Feststoffbilanz nach dem Trocknen, vorgesehen ist.

16. Heißverschweißbares Verpackungsmaterial nach Anspruch 12, 13, 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylalkoholharz (b)(ii) eine Polyvinylalkoholkomponente und eine Vinylacetatkomponente umfaßt und einen Polymerisationsgrad von 100 bis 3000 und einen Verseifungsgrad von 70 Mol-% oder mehr aufweist.
17. Heißverschweißbares Verpackungsmaterial nach Anspruch 12, 13, 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefin des Verseifungsproduktes des Olefin/Vinylacetat-Copolymers (c) Ethylen ist, und das Verseifungsprodukt einen Ethylengehalt von 15 bis 60 Gew. % und einen Verseifungsgrad des Vinylacetats von 90 Mol-% oder mehr besitzt.
18. Heißverschweißbares Verpackungsmaterial nach Anspruch 12, 13, 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylalkoholharz (e) 30 bis 100 Mol-% einer Vinylalkoholkomponente und nicht mehr als 70 Mol-% einer Vinylacetatkomponente umfaßt und einen Polymerisationsgrad von 100 bis 5000 besitzt.
19. Verwendung eines mehrschichtigen Laminats nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Verpacken.



20. Verwendung eines heißverschweißbaren Verpackungsmaterials nach einem der Ansprüche 12 bis 18 zum Verpacken.
21. Verwendung nach Anspruch 19 zum Verpacken von Nahrungsmitteln.
22. Verwendung nach Anspruch 20 zum Verpacken von Nahrungsmitteln.